

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **16688**

(13) **С1**

(46) **2012.12.30**

(51) МПК

С 03С 14/00 (2006.01)

С 03С 10/02 (2006.01)

(54) **СТЕКЛО С НАНОЧАСТИЦАМИ СУЛЬФИДА СВИНЦА ДЛЯ ПРОСВЕТЛЯЮЩИХСЯ ФИЛЬТРОВ**

(21) Номер заявки: а 20110626

(22) 2011.05.11

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Рачковская Галина Евтихи-
евна; Захаревич Галина Борисовна;
Гурин Валерий Степанович; Юма-
шев Константин Владимирович
(ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государственный
технологический университет"
(ВУ)

(56) ВУ 8401 С1, 2006.

RU 2341472 С1, 2008.

WO 98/29351 А1.

JP 03-187952, 1991.

EP 0640571 А1, 1995.

US 5091115 А, 1992.

(57)

Стекло с наночастицами сульфида свинца для просветляющихся фильтров, включаю-
щее SiO_2 , Na_2O , ZnO , PbO и S , **отличающееся** тем, что дополнительно содержит K_2O и
 AlF_3 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO_2	50,0-54,5
Na_2O	6,0-7,5
ZnO	12,5-15,5
PbO	6,5-8,5
S	3,5-4,0
K_2O	10,0-15,0
AlF_3	3,0-3,5.

Изобретение относится к составам силикатных стекол, содержащих наночастицы
(нанокристаллы, квантовые точки) сульфида свинца, и предназначено для использования
в качестве просветляющихся сред, а именно пассивных затворов твердотельных лазеров
ближнего ИК-диапазона, используемых в таких областях как офтальмология, волоконно-
оптические системы связи, оптическая локация и дальнометрия.

Стекла, содержащие нанокристаллы сульфида свинца (PbS) размером меньше радиуса
экситона Бора (18 нм), представляют собой наноразмерные структуры, для которых ха-
рактерен квантоворазмерный эффект, проявляющийся в сдвиге края фундаментального
поглощения в коротковолновую область спектра по сравнению с объемным кристаллом и
появлении выраженных полос поглощения, связанных с экситонными резонансами.
Насыщение (уменьшение) поглощения в области этих резонансов, прежде всего первого,
наименьшего по энергии, при интенсивном световом воздействии используется в пассив-
ных затворах лазеров для формирования импульсов излучения наносекундной и сверхко-
роткой длительностей [1].

Формирование кристаллов PbS нанометрового диапазона в стеклянной матрице достигается термической обработкой стекла. Управляя размерами нанокристаллов, можно смещать положение максимума поглощения первого экситонного резонанса (изменять энергию первого экситонного резонанса) в широком спектральном диапазоне и тем самым смещать рабочую длину волны пассивного затвора, используя для этой цели один и тот же материал - стекло с нанокристаллами PbS. Пассивный затвор, выполненный из стекла с нанокристаллами PbS, при малой интенсивности падающего светового излучения имеет высокий коэффициент поглощения в области первого экситонного резонанса нанокристалла PbS, т.е. затвор закрыт. При сильном резонансном возбуждении, когда интенсивность света сильно возрастает, коэффициент поглощения значительно снижается и наступает насыщение поглощения - эффект просветления - затвор открыт и пропускает лазерный луч.

Имеются единичные сведения о технических решениях по созданию просветляющихся фильтров на основе силикатных стекол, содержащих нанокристаллы сульфида свинца.

Наиболее близким к предлагаемому стеклу с нанокристаллами PbS по технической сущности и достигаемому результату является стекло, содержащее в мас. %: SiO₂ 58-65; Na₂O 10-15; ZnO 5-17; Al₂O₃ 0,5-5; PbO 3-6; RO 0-15; F 1-3,5; S 0-3; Se 0-3; S + Se 1-3, где RO: BeO 0-5; MgO 0-5; CaO 0-15; SrO 0-10; BaO 0-10 [2]. Образование наночастиц PbS в указанном стекле происходит в процессе его термической обработки при температурах 550-650 °С. Стекло содержит наночастицы PbS размером 7-30 нм, что соответствует спектральному положению первого экситонного резонанса в области 1,6-2,2 мкм. Однако данное стекло не обеспечивает получения наночастиц PbS меньшего размера и не позволяет создать материал с экситонными полосами поглощения в более коротковолновой области спектра, а именно 1,5 мкм. Излучение в данной спектральной области имеет ряд существенных особенностей. Во-первых, такое излучение является наиболее безопасным для глаз, т.к. оно полностью поглощается роговицей глаза и не может повредить сетчатку. Во-вторых, излучение с длиной волны 1,5 мкм обладает малыми потерями при прохождении через атмосферу (попадает в так называемое второе окно прозрачности атмосферы). И, в-третьих, данное излучение имеет низкие значения дисперсии и поглощения в кварцевом волокне, что дает возможность передачи световых импульсов на большие расстояния с минимальными искажениями. Указанные особенности позволяют использовать лазеры, излучающие на этой длине волны, в офтальмологии, волоконно-оптических системах связи, оптической локации и дальнометрии.

Задачей предполагаемого изобретения является обеспечение спектрального поглощения и просветления на длине волны 1,5 мкм за счет формирования в стеклянной матрице наночастиц PbS размером 5,5-5,9 нм (< 7 нм).

Для решения поставленной задачи предлагается стекло с наночастицами сульфида свинца для просветляющихся фильтров, которое включает SiO₂, Na₂O, ZnO, PbO, S, и дополнительно содержит K₂O и AlF₃ при следующем соотношении компонентов, мас. %: SiO₂ 50,0-54,5; Na₂O 6,0-7,5; ZnO 12,5-15,5; PbO 6,5-8,5; S 3,5-4,0; K₂O 10,0-15,0 и AlF₃ 3,0-3,5. Количественное сочетание указанных компонентов в предлагаемом составе стекла позволяет сформировать в стеклянной матрице наночастицы PbS меньшего размера, а именно 5,5-5,9 нм, и обеспечить спектральное поглощение и просветление на длине волны 1,5 мкм, и создать новый материал для просветляющихся фильтров - твердотельных пассивных затворов, с помощью которых представляется возможным осуществить генерацию наносекундных и сверхкоротких световых импульсов на длине волны 1,5 мкм в лазерах, используемых для медицины, волоконно-оптических линий связи, дистанционного зондирования атмосферы.

Из источников литературы стекло, содержащее нанокристаллы PbS, такого химического состава для решения указанной задачи не известно и нами предлагается впервые.

Синтез стекла осуществляют в газовой пламенной печи при температуре 1400 °С с выдержкой при максимальной температуре варки в течение 1 часа до полного провара и осветления стекломассы. Скорость подъема температуры в печи 300 °С в час.

В качестве сырьевых материалов для приготовления шихты используют: песок кварцевый SiO_2 , углекислый натрий Na_2CO_3 , оксид цинка ZnO , оксид свинца PbO , серу S , углекислый калий K_2CO_3 и фтористый алюминий AlF_3 . Шихту тщательно перемешивают, засыпают в корундизовые тигли, которые помещают в стекловаренную печь для варки.

Из готовой стекломассы методом литья в металлические формы изготавливают образцы для проведения дальнейшей термической обработки. Отжиг образцов осуществляют при температуре 450 °С.

Термическую обработку стекла проводят в электрической печи при температуре 480 и 525 °С при экспозициях в 5, 10 и 20 ч выдержки. Применяя указанный температурно-временной режим термообработки стеклянной матрицы получают наночастицы PbS стабильного размера 5,5-5,9 нм (см. табл. 2).

Анализ рентгенограмм стекол, прошедших термообработку, подтвердил наличие в стеклянной матрице нанокристаллов PbS , сформированных в результате термической обработки. Основные межплоскостные расстояния (0,342; 0,297; 0,209 нм) соответствуют межплоскостным расстояниям кристаллической фазы PbS .

Конкретные составы предлагаемых стекол, а также их спектральные характеристики в сравнении со стеклом-прототипом представлены в таблицах 1 и 2.

Составы, находящиеся за пределами заявляемой области, не могут быть использованы в этих целях, так как либо кристаллизуются при выработке стекломассы, либо дают объемную грубо кристаллическую структуру при термообработке.

В табл. 2 указаны размеры наночастиц PbS , сформированных в силикатных стеклянных матрицах в результате термической обработки, а также приведены спектральные положения первого экситонного пика поглощения и энергия соответствующего экситонного резонанса. Данные табл. 2 показывают, что заявляемые стекла содержат наночастицы PbS меньшего размера (5,5-5,9 нм), чем у прототипа, что обеспечивает спектральное поглощение и просветление на длине волны 1,5 мкм, т.е. на более короткой длине волны, чем у прототипа.

Таблица 1

Составы стекол

Компоненты стекол	Содержание компонентов в составах, мас. %			
	1	2	3	Прототип [2]
SiO_2	50,0	52,0	54,5	58-65
Na_2O	6,0	7,5	6,5	10-15
ZnO	15,5	12,5	13,5	5-17
PbO	6,5	7,5	8,5	3-6
S	4,0	3,75	3,5	0-3
K_2O	15,0	13,5	10,0	-
AlF_3	3,0	3,25	3,5	-
Al_2O_3	-	-	-	0,5-5
F	-	-	-	1-3,5
Se	-	-	-	0-3
$\text{S} + \text{Se}$	-	-	-	1-3
$\text{RO}(\text{BeO}, \text{MgO}, \text{CaO}, \text{SrO}, \text{BaO})$	-	-	-	0-15

**Размер, спектральное положение первого экситонного пика поглощения
и энергия экситонного резонанса стекол с наночастицами PbS**

№ образ- ца	Режим обра- ботки (темпе- ратура / время)	Средний диаметр на- ночастиц, нм	Спектральное положение полосы поглощения первого экситонного резонанса	
			длина волны, мкм	энергия резонанса, эВ
1	480 °C / 20 ч	5,5	1,5	0,86
2	525 °C / 5 ч	5,5	1,5	0,86
3	525 °C / 10 ч	5,9	1,54	0,90

Как видно из табл. 2, подобранные температурно-временные режимы термообработки позволяют сформировать нанокристаллы сульфида свинца определенного размера (5,5-5,9 нм), стабилизируют их рост, чем, в свою очередь, обеспечивается спектральное поглощение и просветление на длине волны 1,5 мкм.

Сравнительный анализ показателей (размера нанокристаллов PbS и положения пика спектрального поглощения) предлагаемого стекла и прототипа показал, что заявляемое стекло содержит наночастицы PbS меньшего размера, чем у прототипа, при этом пик экситонного поглощения расположен в более коротковолновой области спектра (1,5 мкм), чем у прототипа.

Таким образом, заявляемый химический состав стекла при соответствующей термической обработке обеспечивает формирование нанокристаллов сульфида свинца размером 5,5-5,9 нм, обеспечивая спектральное поглощение и просветление на длине волны 1,5-1,54 мкм.

Указанные преимущества заявляемого стекла, содержащего наночастицы PbS такого размера, позволяют создать новый наноструктурированный стекломатериал для просветляющихся фильтров (твердотельных пассивных затворов), с помощью которых можно осуществлять генерацию коротких и сверхкоротких импульсов в лазерах, генерирующих на длине волны 1,5 мкм, используемых для медицины, дальнометрии, дистанционного зондирования атмосферы, волоконно-оптических систем передачи и обработки информации.

Область применения стекла с нанокристаллами PbS - лазерные системы генерации импульсов наносекундной и сверхкороткой длительностей.

Источники информации:

1. Kang I., Wise F.W. Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots // J. Opt. Soc. Am. B. 14. - 1997. - P. 1632-1646.
2. Патент США 5, 449, 645, МПК С 03С 010/02, 1995 (прототип).